

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-287418

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 06-077232

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1994

(72)Inventor : YOSHIE NAOKI
MACHIDA JUNJI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner excellent in heat resistance without deteriorating smearing resistance by using a resin based on a styrene-acrylic copolymer as a bonding resin and incorporating Fischer-Tropsch wax having a specified average mol. wt. or above.

CONSTITUTION: This electrophotographic toner contains a resin based on a styrene-acrylic copolymer as a bonding resin, a colorant and Fischer-Tropsch wax having an average mol. wt. of $\geq 1,000$. A styrene monomer as a constituent of the styrene-acrylic copolymer is, e.g. styrene or a styrene deriv. such as m-methylstyrene and styrene is most preferably used. An acrylic monomer as a constituent of the styrene-acrylic copolymer is, e.g. an acrylic acid deriv. such as methyl acrylate or ethyl acrylate. The Fischer-Tropsch wax is preferably contained by 1-10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the bonding resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-287418

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/09			
	9/08			
			G 0 3 G	9/ 08
				3 2 5
				3 2 1
			審査請求	未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-77232

(22) 出願日 平成6年(1994)4月15日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 吉江 直樹

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72) 発明者 町田 純二

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性および耐スミア性を兼ね備えた電子写真用トナーを提供する。

【構成】 スチレン-アクリル系共重合体を主成分とする樹脂を結着樹脂として用いるとともに、着色剤と平均分子量が1000以上のフィッシャートロブシュワックスとを含有したことを特徴とする電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチレン-アクリル系共重合体を主成分とする樹脂を結着樹脂として用いるとともに、着色剤と平均分子量が 1000 以上のフィッシュャートロブシュワックスとを含有したことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 さらに、ポリオレフィンワックスを含有した請求項 1 の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電子写真法による複写機やプリンタ等の画像形成装置に用られる電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、用紙上に加熱定着される電子写真用トナーにおいては、トナーの結着樹脂として、スチレンなどのスチレン系モノマーと、アクリル酸メチルなどのアクリル系モノマーとを共重合させることによって得られるスチレン-アクリル系樹脂が広く用いられている。

【0003】 しかしながら、スチレン-アクリル系樹脂は概して強靱性が低いものであるため、積層されたトナー像定着済みの用紙に荷重がかかって擦れた場合に上部用紙の裏面にトナー汚れが生じる現象、いわゆるスミアを発生することがあった。

【0004】 このようなスミアの発生は、例えば、省資源のために近年広く行われている両面コピーの際に画像面の汚れとして問題になる。したがって、スミアを発生しないこと、すなわち、耐スミア性に優れていることが、電子写真用トナーに求められている。

【0005】 上記のようなスチレン-アクリル系樹脂を結着樹脂として用いたトナーの耐スミア性を向上させるため、例えば、特開平 4-153659 においては、フィッシュャートロブシュワックスをトナーに添加する方法が提案されている。フィッシュャートロブシュワックスをトナーに添加すると、このワックスの適度な硬さと分子構造の直鎖性によって、定着像の表面と他の用紙との間のすべりが円滑となる。こうして、トナーの耐スミア性が向上する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来使用されているフィッシュャートロブシュワックスはその融点が 80~100℃と低いものであるため耐熱性に劣るという問題があった。すなわち、トナーを製品として出荷・輸送する際に、トナーは 60℃に達するかなりの高温環境下にさらされることがあり、このような場合に、トナー同士が融着して凝集してしまうという問題があった。

【0007】 本発明は、このような問題点に鑑みて、耐スミア性を低下させることなく、耐熱性に優れた電子写

真用トナーを提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記問題点を解決すべく種々検討した結果、従来用いられているフィッシュャートロブシュワックスは分子量の比較的小さいものであり、これを大きなものに代えることがトナーの耐熱性の改善に有効であることを見出した。

【0009】 例えば、上記公報においては、サゾール公社製の H1 タイプ（凝固点 94.5℃、平均分子量 814、平均分子式 $C_{48}H_{98}$ ）のような平均分子量 1000 未満のフィッシュャートロブシュワックスが使用されている。これに対して、平均分子量 1000 以上のフィッシュャートロブシュワックスを使用すると、トナーの耐スミア性を低下させることなく、トナーの耐熱性が改善できることを見出した。

【0010】 本願発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、スチレン-アクリル系共重合体を主成分とする樹脂を結着樹脂として用いるとともに、平均分子量が 1000 以上のフィッシュャートロブシュワックスを含有したことを特徴とする。

【0011】 本発明の結着樹脂に用いるスチレン-アクリル系共重合体を構成するスチレン系モノマーとしては、例えば、スチレンや m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン誘導体が挙げられ、その中でもスチレンが最も好ましい。

【0012】 また、本発明に用いるスチレン-アクリル系共重合体を構成するアクリル系モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-アクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル等のアクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸及びその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリエウ、アクリルアミドなどのようなアクリル酸誘導体等を挙げることができる。これらの中でも、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0013】本発明に用いる着色剤としては、以下に示すような有機あるいは無機の各種色の顔料、染料が挙げられる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、マグネタイトなどがある。

【0014】黄色着色剤としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

【0015】赤色着色剤としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオキシレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

【0016】青色着色剤としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

【0017】これらの着色剤は、単独であるいは複数組み合わせ合わせて用いることができ、結着樹脂100重量部に対して1~20重量部使用し、好ましくは2~10重量部使用する。着色剤が20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない。

【0018】本発明に用いるフィッシュヤートロブシュワックスとしては、分子量が1000以上のものであれば従来公知の各種のものをを用いることができる。例えば、サゾール公社製のサゾールC2（凝固点104~110℃、平均分子量1262、平均分子式 $C_{90}H_{182}$ ）、サゾールC105（凝固点104~110℃、平均分子量1300）、SPRAY105（サゾールC105の微粉末タイプ）などが挙げられる。

【0019】フィッシュヤートロブシュワックスの添加量は、トナーを構成する結着樹脂100重量部に対して1~10重量部、好ましくは2~5重量部含有させることが好ましい。添加量が1重量部より少ないと、耐スミア性に対する効果が弱くなる。また、10重量部を越えるとクリーニング不良や感光体のフィルミングといった問題が発生する。

【0020】フィッシュヤートロブシュワックスに、低分子量ポリエチレンワックスや低分子量ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィンワックスをブレンドしてもよい。ポリオレフィンワックスをブレンドすることにより、オフセットが発生しない定着温度の領域を10~2

0℃広げることができる。この場合、フィッシュヤートロブシュワックスとポリオレフィンワックスとの合計の添加量はトナーを構成する結着樹脂100重量部に対して2~10重量部であることが望ましく、フィッシュヤートロブシュワックスの重量に対して50~200重量%のポリオレフィンワックスを用いることが好ましい。

【0021】本発明のトナーには、荷電制御剤もしくは荷電制御樹脂を添加しても良い。正の荷電制御剤としては、例えば、アジン化合物ニグロシンベースEX、ボントロンN-01、02、04、05、07、09、10、13（オリエント化学工業社製）、オイルブラック（中央合成化学社製）、第四級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダンチーフシュバルツBB（ソルベントブラック3：C. I. No. 26150）、フェットシュバルツHBN（C. I. No. 26150）、ブリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベンファブリケン・バイヤ社製）、さらに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール系化合物等が使用できる。

【0022】負の荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32、33、34、35、37、38、40（オリエント化学工業社製）、アイゼンスピロンブラックTRH、BHH（保土谷化学社製）、カヤセッドブラックT-22、004（日本化薬社製）、銅フタロシアニン系染料S-39（オリエント化学工業社製）、クロム錯塩E-81、82（オリエント化学工業社製）、亜鉛錯塩E-84（オリエント化学工業社製）、アルミニウム錯塩E-86（オリエント化学工業社製）、さらに、カリックスアレン系化合物等が使用できる。なお、上記荷電制御剤のうち粒径が大きいものについては、予め粉碎等の処理を施して所望の粒径に調整したものを使用することが望ましい。荷電制御樹脂としては、含窒素ポリマーやテルペン化合物などが挙げられる。

【0023】これらの荷電制御剤もしくは荷電制御樹脂は、トナーを構成する結着樹脂100重量部に対して8重量部以下、好ましくは5重量部以下添加する。8重量部を越えると、トナーの帯電量が高くなりすぎて所望の濃度が得られない。

【0024】本発明のトナーには流動化剤（後処理剤）を外添してもよい。外添できる流動化剤としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、シリカ・酸化アルミニウム混合物、シリカ・酸化チタン混合物などが挙げられ、特に、疎水化したものが好ましい。

【0025】流動化剤の添加量は結着樹脂100重量部に対して2重量部以下が望ましい。

【0026】トナー粒子の製法としては、従来公知のものであれば特に限定されるものではなく、例えば、粉砕法によるもの、乳化重合、懸濁重合などの造粒重合法によるもの、乳化分散造粒法、スプレードライ法などの湿

式造粒法によるもの、あるいはマイクロカプセル化法によるものなどを用いることができる。

【0027】トナーの粒径は3～20 μ m、好ましくは4～15 μ mである。3 μ m以下であると帯電性や流動性に悪影響が発生し、20 μ m以上であると高品質な画像が得られなくなる。

【0028】本発明のトナーは一成分現像剤としても二成分現像剤としても用いることができ、二成分現像剤として用いた場合は、従来公知の各種のキャリアを使用することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例と比較例とにより、本発明を詳しく説明する。

<トナーの製造例1>冷却管、攪拌機、ガス導入管および温度計を取り付けた円形管セパラブルフラスコにキシレン3000gを投入し、加温してキシレンを還流させた。そして、スチレン210重量部、アクリル酸n-ブチル90重量部および重合開始剤(V-59：和光純薬社製)5重量部の混合物を約30分かけて適下した。適下終了後、2時間還流し重合を完結させた。

【0030】こうして得られた樹脂の分子量をゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、数平均分子量(Mn)が16000、重量平均分子量(Mw)が252000であり、ガラス転移点(Tg)は64℃であった。この樹脂を重合体aとする。

【0031】次に、以下の材料をボールミルで十分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で十分混合した。

- ・重合体a 100重量部
- ・カーボンブラック(E1 f t e x 8：キャボット社製) 10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス(サゾールC2、平均分子量1262：サゾール公社製) 5重量部

そして、上記混練物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した。次に、風力分級して、平均粒径11 μ mの微粉末を得た。この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末(OK-18：テイカ社製)0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーAを得た。

【0032】<トナーの製造例2>スチレン195重量部、メタクリル酸n-ブチル90重量部および重合開始剤(V-59：和光純薬社製)5重量部の混合物を用いて、トナーの製造例1と同様の手順により重合体bを作製した。重合体bのGPC分子量はMn=14000、Mw=238000で、Tg=62℃であった。

【0033】次に、以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体b 100重量部

- ・カーボンブラック(Regal 330R：キャボット社製) 10重量部

- ・フィッシャートロブシュワックス(サゾールC2、平均分子量1262：サゾール公社製) 4重量部

- ・ポリプロピレンワックス(ビスコール550P：三洋化成社製) 1重量部

- ・含窒素樹脂(ルナパール912：荒川化学社製) 3重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末

10 (OK-18：テイカ社製)0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーBを得た。

【0034】<トナーの製造例3>スチレン195重量部、メタクリル酸n-ブチル90重量部、メタクリル酸メチル15重量部および重合開始剤(V-59：和光純薬社製)5重量部の混合物を用いてトナーの製造例1と同様の手順により重合体cを作製した。重合体cのGPC分子量はMn=15000、Mw=260000で、Tgは63℃であった。

【0035】次に、以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体c 100重量部

- ・カーボンブラック(Regal 330R：キャボット社製) 10重量部

- ・フィッシャートロブシュワックス(サゾールC105、平均分子量1300：サゾール公社製) 3重量部

- ・ポリプロピレンワックス(ビスコール550P：三洋化成社製) 2重量部

30 含窒素樹脂(ルナパール912：荒川化学社製) 3重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末(MT-600BS：テイカ社製)0.8重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーCを得た。

【0036】<トナーの製造例4>スチレン210重量部、アクリル酸n-ブチル90重量部および重合開始剤(V-59：和光純薬社製)5重量部の混合物を用いてトナーの製造例1と同様の手順により重合体dを作製した。重合体dのGPC分子量はMn=20000、Mw=263000で、Tg=66℃であった。

【0037】次に、以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体d 100重量部

- ・カーボンブラック(Mogul L：キャボット社製) 8重量部

- ・フィッシャートロブシュワックス(サゾールC105、平均分子量1300：サゾール公社製) 3重量部

- ・ポリプロピレンワックス(ビスコール605P：三洋化成社製) 3重量部

50 ・ニグロシン(NB-EX：オリエン化学社製) 4

重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末（OK-18：テイカ社製）0.8重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーDを得た。

【0038】＜トナーの製造例5＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体d 100重量部
- ・カーボンブラック（Raven 1250：コロンビアカーボン社製）10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス（SPRAY105、平均分子量1300：サゾール公社製）2.5重量部
- ・ポリプロピレンワックス（ビスコール605P：三洋化成社製）2.5重量部
- ・四級アンモニウム塩（P-51：オリエント化学社製）5重量部

この微粉末100重量部と、疎水性アルミナ粉末（RFY-C：日本アエロジル社製）0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーEを得た。

【0039】＜トナーの製造例6＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体d 100重量部
- ・カーボンブラック（Mogul L：キャボット社製）10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス（サゾールC105、平均分子量1300：サゾール公社製）3重量部
- ・ポリプロピレンワックス（ビスコール605P：三洋化成社製）3重量部
- ・クロム錯塩型アゾ染料（S-34：オリエント化学社製）3重量部

この微粉末100重量部と、疎水性シリカ粉末（H-2000/4：日本アエロジル社製）0.2重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーFを得た。

【0040】＜トナーの製造例7＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体a 100重量部
- ・カーボンブラック（Regal 330R：キャボット社製）10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス（サゾールC105、平均分子量1300：サゾール公社製）5重量部
- ・含窒素樹脂（ルナパール912：荒川化学社製）3重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末（OK-18：テイカ社製）0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーGを得た。

【0041】＜トナーの製造例8＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11

μ mの微粉末を得た。

- ・重合体b 100重量部
- ・カーボンブラック（Regal 330R：キャボット社製）10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス（サゾールC2、平均分子量1262：サゾール公社製）2重量部
- ・ポリプロピレンワックス（ビスコール550P：三洋化成社製）2.5重量部
- ・四級アンモニウム塩（P-51：オリエント化学社製）5重量部

この微粉末100重量部と、疎水性アルミナ粉末（RFY-C：日本アエロジル社製）0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーHを得た。

【0042】＜トナーの製造例9＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体a 100重量部
- ・カーボンブラック（Regal 330R：キャボット社製）10重量部
- ・ポリプロピレンワックス（ビスコール 550P：三洋化成社製）3重量部
- ・第四級アンモニウム塩（P-51：オリエント化学社製）2重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末（OK-18：テイカ社製）0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーIを得た。

【0043】＜トナーの製造例10＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体b 100重量部
- ・カーボンブラック（Regal 330R：キャボット社製）10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス（サゾールH1、平均分子量814：サゾール公社製）4重量部
- ・含窒素樹脂（ルナパール912：荒川化学社製）3重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末（OK-18：テイカ社製）0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーJを得た。

【0044】＜トナーの製造例11＞以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体a 100重量部
- ・カーボンブラック（Printex L：デグサ社製）10重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス（サゾールC1、平均分子量794：サゾール公社製）5重量部
- ・含窒素樹脂（ルナパール912：荒川化学社製）3重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末

(OK-18:テイカ社製) 0.4重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーKを得た。

【0045】<トナー製造例12>以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体d 100重量部
- ・カーボンブラック (Mogul L:キャボット社製) 8重量部
- ・フィッシャートロブシュワックス (サゾールH1、平均分子量814:サゾール公社製) 2.5重量部
- ・ポリプロピレンワックス (ビスコール550P:三洋化成社製) 2.5重量部
- ・ニグロシン (NB-EX:オリエント化学社製) 4重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末 (MT-600BS:テイカ社製) 0.8重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーLを得た。

*

*【0046】<トナーの製造例13>以下に示す材料を用いてトナーの製造例1と同様の手順により平均粒径11 μ mの微粉末を得た。

- ・重合体d 100重量部
- ・カーボンブラック (Mogul L:キャボット社製) 8重量部
- ・ニグロシン (NB-EX:オリエント化学社製) 4重量部

この微粉末100重量部と、疎水性酸化チタン微粉末 (OK-18:テイカ社製) 0.8重量部とをヘンシェルミキサーで混合しトナーMを得た。

【0047】各製造例のトナーについて、結着樹脂の種類、離型剤の種類および荷電制御剤の種類を表1にまとめた。

【0048】

【表1】

	樹脂	ワックス	CCA
トナーの製造例1 (トナーA)	重合体a St-BA(70:30)	C27フィッシャートロブシュワックス 5	-----
トナーの製造例2 (トナーB)	重合体b St-BMA(65:35)	C27フィッシャートロブシュワックス 4 ホリフ・ロレンワックス 1	含窒素樹脂
トナーの製造例3 (トナーC)	重合体c St-BMA-MMA(65:30:5)	C105フィッシャートロブシュワックス 3 ホリフ・ロレンワックス 2	含窒素樹脂
トナーの製造例4 (トナーD)	重合体d St-BA(70:30)	C105フィッシャートロブシュワックス 3 ホリフ・ロレンワックス 3	ニグロシン
トナーの製造例5 (トナーE)	重合体d St-BA(70:30)	SPRAY105フィッシャートロブシュワックス 2.5 ホリフ・ロレンワックス 2.5	四級アンモニウム塩
トナーの製造例6 (トナーF)	重合体d St-BA(70:30)	C105フィッシャートロブシュワックス 3 ホリフ・ロレンワックス 2	S-34
トナーの製造例7 (トナーG)	重合体a St-BA(70:30)	C105フィッシャートロブシュワックス 5	含窒素樹脂
トナーの製造例8 (トナーH)	重合体b St-BMA(65:35)	C27フィッシャートロブシュワックス 2 ホリフ・ロレンワックス 2.5	四級アンモニウム塩
トナーの製造例9 (トナーI)	重合体a St-BA(70:30)	ホリフ・ロレンワックス 3	四級アンモニウム塩
トナーの製造例10 (トナーJ)	重合体b St-BMA(65:35)	H1フィッシャートロブシュワックス 4	含窒素樹脂
トナーの製造例11 (トナーK)	重合体a St-BA(70:30)	C1フィッシャートロブシュワックス 5	含窒素樹脂
トナーの製造例12 (トナーL)	重合体d St-BA(70:30)	H1フィッシャートロブシュワックス 2.5 ホリフ・ロレンワックス 2.5	ニグロシン
トナーの製造例13 (トナーM)	重合体d St-BA(70:30)	なし	ニグロシン

【0049】<キャリアの製造例1>アルゴン置換した内面積500mlのフラスコに、脱水n-ヘプタン200mlと、予め120℃で減圧(2mmHg)脱水したステアリン酸マグネシウム15g(25ミリモル)とを

投入して室温にてスラリー化する。さらに、攪拌しながら四塩化チタン0.44g(2.3ミリモル)を適下する。適下終了後、昇温を開始し、還流下にて1時間反応させ、粘性を有する透明なチタン含有触媒成分の溶液を

得た。

【0050】次に、アルゴン置換した内容積1リットルのオートクレーブに、脱水ヘキサン500mlと、200℃で3時間減圧(2mmHg)乾燥した焼結フェライト粉(平均粒径50 μ m)450gとを投入し、室温にて攪拌を開始した。ついで40℃まで昇温し、上記チタン含有触媒成分の溶液をチタン原子に換算して0.02ミリモル添加し、約1時間反応させた。その後、オートクレーブ上部のノズルよりカーボンブラック(Ketchen Black DJ-600:ライオンアクゾ社製)0.47gを投入した。なお、カーボンブラックは、200℃で1時間減圧乾燥したものを脱水ヘキサンにてスラリー状としたものを使用した。

【0051】さらに、トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、ジエチルアルミニウムクロリド2.0ミリモルを添加し、90℃に昇温した。この時の内圧は1.5kg/cm²Gであった。次いで水素を供給し、2kg/cm²Gに昇圧した後、全圧を6kg/cm²Gに保つようにエチレンを連続的に供給しながら45分間重合を行い、全量469.3gのフェライトおよびカーボンブラック含有ポリエチレン組成物を得た。

【0052】上記組成物を乾燥して得た粉末は、均一に黒色を呈しており、電子顕微鏡によって観察するとフェライト表面は薄くポリエチレンに覆われ、カーボンブラックはこのポリエチレンに均一に分散されていた。なお、この組成物を熱重量分析法により測定したところ、芯材充填率は95.5重量%であり、仕込量から計算すると、フェライト、ポリエチレン、カーボンブラックの重量比は各々24:1:0.025であった。

【0053】この後、上記組成物を120℃に設定した熱気流中に投入して、2時間加熱処理を行った後、106 μ mのフルイで分級して凝集物を除去して、電気抵抗値が3.5 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のキャリアIを得た。

【0054】なお、キャリアの電気抵抗は次のようにして測定した。金属製の円形電極上に厚さ1mm、直径50mmとなるように試料を置き、さらにその上に質量895.4g、直径20mmの電極および内径38mm、外形42mmのガード電極を乗せ、500Vの直流電圧を印加した。電圧印加から1分後の電流値を読み取り、試料の体積固有抵抗 ρ に換算した。測定環境は温度25 $\pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度は55 $\pm 5\%$ で、測定を5回繰り返してその平均値を取り、測定値とした。

【0055】<キャリアの製造例2>カーボンブラックとして三菱化成社製のDB#2350を1.50g使用したこと以外は、上述のキャリアの製造例2と同様にし、全量469.3gのフェライトおよびカーボンブラック含有ポリエチレン組成物を得た。

【0056】上記組成物を乾燥して得た粉末は、均一に黒色を呈しており、電子顕微鏡によって観察するとフェライト表面は薄くポリエチレンに覆われ、カーボンブラ

ックはこのポリエチレンに均一に分散されていた。なお、この組成物を熱重量分析法により測定したところ、芯材充填率は95.5重量%であり、仕込量から計算すると、フェライト、ポリエチレン、カーボンブラックの重量比は各々24:1:0.08であった。

【0057】この後、上記組成物を120℃に設定した熱気流中に投入して、2時間加熱処理を行った後、106 μ mのフルイで分級して凝集物を除去して、電気抵抗値が5.0 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のキャリアIIを得た。

【0058】<キャリアの製造例3>焼結フェライト粒子(F-300:パウダーテック社製)に対して、熱硬化性シリコン樹脂溶液(KR-255:信越シリコン社製)をスピラコーターSP-40(岡田精工社製)を用いて塗布した。その際、スプレー圧3.5kg/cm²、スプレー量40g/分、温度50℃の条件で行うとともに、フェライト粒子に対して1.0重量%の被覆となるように繰り返し塗布した。

【0059】次に、室内の温度を150℃に昇温して樹脂を硬化させた。そして、106 μ mのフルイを用いて、凝集物を除去して平均粒径55 μ m、電気抵抗値7.5 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のコートキャリアIIIを得た。

【0060】<キャリアの製造例4>ポリエステル樹脂(Mn=5000、Mw=115000、Tg=67℃、軟化点=123℃)100重量部と、フェライト微粒子(MFP-2:TDK社製)500重量部と、コロイダルシリカ分散剤(アエロジル#200:日本アエロジル社製)3重量部とをヘンシェルミキサーで十分混合した後、二押出混練機にて熔融混練後、冷却し、粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、さらに、風力分級機を用いて平均粒径60 μ m、電気抵抗値5.8 $\times 10^{13}$ の分散型キャリアIVを得た。

【0061】<実施例1>トナーAとキャリアIIとを5:95の重量比率で混合して現像剤とした。なお、以下に示す各実施例および各比較例におけるトナーとキャリアの混合比は本実施例のものと等しくした。

【0062】<実施例2>トナーBとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0063】<実施例3>トナーCとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0064】<実施例4>トナーDとキャリアIVとを混合して現像剤とした。

【0065】<実施例5>トナーEとキャリアIIIとを混合して現像剤とした。

【0066】<実施例6>トナーFとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0067】<実施例7>トナーGとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0068】<実施例8>トナーHとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0069】<比較例1>トナーIとキャリアIとを混

合して現像剤とした。

【0070】＜比較例2＞トナーJとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0071】＜比較例3＞トナーKとキャリアIとを混合して現像剤とした。

【0072】＜比較例4＞トナーLとキャリアIVとを混合して現像剤とした。

【0073】＜比較例5＞トナーMとキャリアIVとを混合して現像剤とした。

【0074】こうして作製した各現像剤の、耐スミア性と、耐熱性と、オフセットを発生しない定着温度領域（非オフセット領域）とを調べた。

【0075】＜スミアの評価法＞実施例6については市販の電子写真複写機EP-550Z（ミノルタカメラ社製）を用い、それ以外は市販の電子写真複写機EP-410Z（ミノルタカメラ社製）を用いて、複写紙（ミノルタカメラ社製EPペーパー）上にソリッドを定着した。次に、この定着画像の上に複写紙と、さらにその上に200gの重りとを載せて、この重りをモーターで1回転した。そして、上に載せた複写紙の汚れ具合からスミアの発生を判断した。具体的には、濃度計によってID値を測定し、下記の基準で耐スミア性を評価した。

◎：ID<0.05

○：0.05≤ID<0.1

×：ID≥0.1

なお、◎あるいは○の評価であれば実用上問題ない。

【0076】＜耐熱性の評価＞トナー5gを50ccのガラス瓶に入れ、それを60℃の環境下で10時間保管した後のトナーの凝集度合いを目視し下記の基準で評価した。

○：凝集物がなく、保管前と変化なし

×：全体に凝集物が発生

＜非オフセット領域の測定＞実施例6については、市販の電子写真複写機EP-550Z（ミノルタカメラ社製）を用い、それ以外は市販の電子写真複写機EP-410Z（ミノルタカメラ社製）でソリッドを現像し、これを熱ロール方式の外部定着器により種々の定着温度で複写紙（ミノルタカメラ社製EPペーパー）に定着させ

た。この際の複写機の定着ローラー上のオフセットの有無を目視で判断することにより、非オフセット領域を測定した。

【0077】各実施例および各比較例の現像剤を用いて行った実写テストの結果を表2にまとめて示した。なお、比較例5のものは、オフセットがひどく、低温定着性の測定ができなかった。

【0078】

【表2】

	トナー	キャリア	スミア評価	耐熱性	非オフセット領域
実施例1	A	II	◎	○	140～230
実施例2	B	I	◎	○	135～235
実施例3	C	I	◎	○	130～240
実施例4	D	IV	◎	○	130～240
実施例5	E	III	○	○	130～240
実施例6	F	I	◎	○	130～240
実施例7	G	I	◎	○	140～230
実施例8	H	I	○	○	130～240
比較例1	I	I	×	○	130～240
比較例2	J	I	◎	×	140～230
比較例3	K	I	◎	×	140～230
比較例4	L	IV	○	×	130～240
比較例5	M	IV	×	○	なし

【0079】以上の結果から明らかなように、実施例のものは、いずれも耐スミア性および耐熱性に優れたものであり、しかも、ワックスが離型剤として働くので、実用上問題のない非オフセット領域を確保することができた。また、ポリオレフィンワックスをブレンドすることにより、非オフセット領域を10～20℃広くすることができた。

【0080】これに対して、比較例のものは、耐スミア性と耐熱性とを同時に満足することができなかった。

【0081】

【発明の効果】スチレン-アクリル系共重合体を主成分とする樹脂を結着樹脂として用いるとともに、着色剤と平均分子量が1000以上のフィッシュアトロブシェワックスとを含有することにより、耐スミア性を低下させることなく、耐熱性に優れた電子写真用トナーを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 6 5